Adsorption von Wasser an Pulvern von Alkalihalogenidkristallen vom NaCl-Typ

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans Walter
aus Ellwangen

1969

Adsorption von Wasser an Pulvern von Alkalihalogenidkristallen vom NaCl-Typ

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans Walter
aus Ellwangen

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 1969

Dekan:	Prof. Dr. H. Blume
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. v. Engelhardt
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Dachs

Herrn Professor Dr. W. von Engelhardt, meinem verehrten Lehrer, danke ich für die freundliche Überlassung des interessanten Themas und die großzügige Förderung dieser Arbeit.
Herrn Dr. W. Bayh möchte ich für sein stetes Verständnis und für viele interessante Diskussionen danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Markel-Stiftung danke ich für finanzielle Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
II. EXPERIMENTELLES	5
1. Adsorptionssystem	5
2. Untersuchte Proben	9
3. Ausheizen der Proben	12
III. ERGEBNISSE	14
1. Adsorptionsisothermen	14
2. Adsorptionswärmen	19
3. Änderung der Oberflächenenergie	23
IV. DISKUSSION	25
V. ZUSAMMENFASSUNG	32
LITERATURVERZEICHNIS	34

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Für Untersuchungen an Oberflächen erscheinen Alkalihalogenide besonders geeignet. Einmal können leicht optisch einwandfreie Kristalle aus der Schmelze gezogen werden, zum andern besitzen diese Kristalle eine vorzügliche und ausschließliche Spaltbarkeit nach der Würfelfläche. Zudem sind sie ihrer einfachen Struktur wegen theoretisch gut erfaßt.

In der Oberflächenphysik wurden deshalb Vorgänge an Spaltflächen von Alkalihalogenidkristallen - meist von Natriumchlorid - häufig untersucht.

Dabei zeigt sich, daß die Eigenschaften dieser Oberflächen entscheidend von der Gasphase beeinflußt werden. Durch Adsorption von Molekülen aus der Gasphase wird die Oberfläche energetisch abgesättigt und energetisch nivelliert; die Adsorptionsschicht schirmt die Unterlage mit zunehmender Dicke mehr und mehr ab, bis sie schließlich die Eigenschaften der Oberfläche weitgehend bestimmt. Auch können die Gasatome in die Grenzschicht der Unterlage eingebaut werden, wodurch eine neue Phase an der Oberfläche gebildet wird. Adsorbierte Moleküle beeinflussen außerdem die Wechselwirkungen mit der angrenzenden Phase, so z.B. die Vorgänge bei der Oberflächendiffusion und bei der heterogenen Keimbildung.

Weisen schließlich die adsorbierten Moleküle ein permanentes Dipolmoment auf, so kann die Überlagerung des Dipolfeldes mit dem elektrischen Feld an der Oberfläche der kristallinen Unterlage zu Umlagerungen der Oberflächenbausteine führen.

Bei atmosphärischen Bedingungen wird in erster Linie Wasser adsorbiert. Entscheidend dafür ist neben dem polaren

Charakter der Wassermoleküle die Tatsache, daß das Verhältnis des Partialdruckes zum Sättigungsdampfdruck bei Wasser im Vergleich zu den anderen in der Atmosphäre anwesenden Gasen extrem hoch ist. Die relative Luftfeuchtigkeit liegt selbst in Wüstengebieten im Monatsmittel über 20 % (1). Im Gegensatz dazu ist die relative Konzentration von CO_2 verschwindend klein, nämlich p/p_o $2 \cdot 10^{-5}$.

Der Einfluß des an (100)-Flächen der Alkalihalogenide adsorbierten Wassers auf die Vorgänge an der Kristalloberfläche waren das Ziel eingehender Untersuchungen. So konnten z.B. INO, WATANABE und OGAWA (2,3), MATTHEWS und GRÜNBAUM (4), HARSDORFF (5), GREEN und BAUER (6), BAUER, GREEN, KUNZ und POPPA (7), GILLET, ROUX und GILLET (8) und andere Zusammenhänge mit dem epitaktischen Wachstum dünner Schichten auf Alkalihalogenid-Spaltflächen nachweisen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen mit Hilfe der Golddekoration von HUCHER, OBERLIN und HOCART (9) und BETHGE (10) und auch Untersuchungen von MELMED (11) mit dem Emissionsmikroskop zeigten die Abhängigkeit der Keimbildungshäufigkeit und der Oberflächenstruktur von der Einwirkung von Wasser auf die Oberfläche. Eine starke Abhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit von Natriumchlorid-Spaltflächen von der Luftfeuchtigkeit konnten GHEORGHITA-OANCEA und CRISTEA (12) sowie OBERLIN und HUCHER (13) nachweisen. Schließlich fanden v. ENGELHARDT und HINRICHSEN (14) eine Abhängigkeit des Randwinkels verschiedener Flüssigkeiten auf Alkalihalogenid-Spaltflächen von der relativen Luftfeuchtigkeit; und SHPUNT und NABUTOVSKAYA (15) konnten zeigen, daß auch die Mikrohärte der (100)-Flächen von NaCl vom Wassergehalt der Luft abhängt.

Eine Reihe von Untersuchungen beschäftigte sich weiter mit dem Aufbau und der Struktur der Wasseradsorptionsschichten an der Oberfläche von Alkalihalogenidkristallen. ADAM und HARSDORFF (16), GREEN und BAUER (17) sowie VANDERSLICE und WHETTEN (18) untersuchten massenspektrometrisch die Desorption von Wasser von Spaltflächen. Ellipsometrisch bestimmte KINOSITA et al. (19) Dicke und Brechungsindex einer an LiF-Spaltflächen adsorbierten Wasserschicht. Ebenfalls mit Hilfe des Ellipsometers untersuchten FRAZER (20) und neuerdings BAYH und PFLUG (21) Wasseradsorptionsschichten an einer Reihe von Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ. ASSELMEYER und ZOTT (22) prüften die Dicke von Wasserschichten auf verschiedenen Flächen von NaCl-Kristallen durch Messung von Kapazitätsänderungen. TOMPKINS (23) und HALL und TOMPKINS (24) bestimmten die Adsorptionsisothermen von Wasser an aufgedampften Filmen mit großer Oberfläche, sowie die isosterischen Adsorptionswärmen. PAPÉE und LAIDLER (25) führten kalorimetrische Messungen der Adsorptionswärme von Wasserdampf auf Mikrokristallen von NaCl durch. Sie untersuchten durch Sublimation hergestellte Proben und Pulver aus gemahlenen Einkristallen. HALL und TOMPKINS und PAPÉE und LAIDLER kommen dabei zu sehr verschiedenen Ergebnissen für die umgesetzten Energien.

Es erscheint so wünschenswert, die Konzentration von Wassermolekülen an (100)-Spaltflächen von Alkalihalogenidkristallen genauer zu bestimmen, das heißt Adsorptionsisothermen zu messen. Aus den bei benachbarten Temperaturen bestimmten Isothermen lassen sich bei reversibler Adsorption die isosteren Adsorptionswärmen errechnen. Außerdem liefern die Isothermen Aussagen über die Energieverteilung in der Oberfläche. Schließlich können mit

Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung Aussagen über die Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie der kristallinen Unterlage gewonnen werden.

Die Nachweisempfindlichkeit der heute bekannten Methoden reicht nicht aus, um solche Messungen direkt an großen Einkristallen auszuführen. Daher wurden die Messungen an möglichst grobkörnigen Pulvern vorgenommen und die Isothermen volumetrisch bestimmt. Um Aussagen über die günstigsten Korngrößen und Mengen des zu untersuchenden Pulvers sowie die optimale Dimensionierung der Apparatur zu bekommen, wurden zunächst mit einer BET-Apparatur[+)] nach HAUL und DÜMBGEN (26) orientierende Messungen vorgenommen.

[+)] Herrn Prof. Dr. G. Kortüm danke ich für die Überlassung dieser Apparatur.

II. EXPERIMENTELLES

II.1. Adsorptionssystem

Zur Bestimmung der Isothermen wurde eine volumetrische Gasadsorptionsapparatur ähnlich der von RAZOUK und SALEM (27) verwendet. Eine Skizze zeigt Abb. 1.

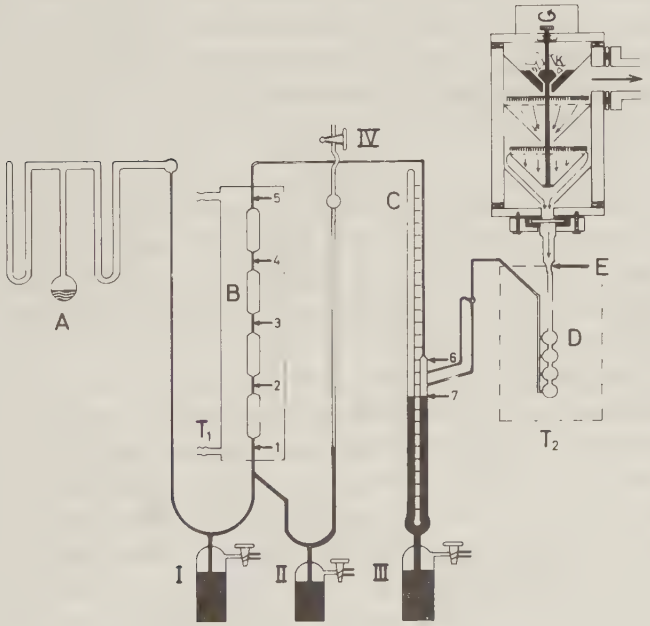

Abb. 1: Adsorptionsapparatur mit Vakuum-Pulvermühle

Die Apparatur besteht aus einem Vorratssystem für das flüssige Adsorbat A, einer kalibrierten Gasbürette B,

einem Quecksilbermanometer C, einem Probenbehälter D, den Quecksilberventilen I, II und III und dem Hochvakuum-Hahn IV. Die Proben werden in einer Mühle im Hochvakuum gemahlen und mit Hilfe von Siebsätzen fraktioniert. Die Pulver fallen dann direkt in das Probenvolumen. Die Mühle ist über eine Glas-Metall-Verbindung mit dem Probenvolumen verbunden und ist an das Hochvakuum-Pumpsystem angeflanscht. Das Pumpsystem besteht aus einer Öldiffusionspumpe und einer Rotationspumpe. Zwischen der Diffusionspumpe und der Vakuum-Mühle befindet sich ein Penning-Manometer zur Druckmessung und eine Tiefkühlfalle für flüssigen Stickstoff, um Öldämpfe von den Proben fernzuhalten.

Die eigentliche Adsorptionsapparatur kann ebenfalls über den Hochvakuum-Hahn IV direkt evakuiert werden; hier kann auch Helium bzw. Stickstoff eingelassen werden. Um auch bei größeren Probenmengen (bis 10 cm^3) eine möglichst lockere Packung der Pulver und möglichst kleine Druckgradienten im Probenvolumen beim Einlassen des Sorbats zu bekommen, und um außerdem eine schnelle Einstellung des Temperaturgleichgewichts zu gewährleisten, wurde für das Adsorptionsvolumen die in der Skizze gezeigte Form gewählt. Die Volumina der Gasbürette wurden durch Auswiegen mit Quecksilber auf $\pm$ 0,005 cm^3 genau bestimmt. Das Volumen der Kapillarrohre zwischen den Marken 5 und 6 und das Totvolumen des gefüllten Probengefäßes einschließlich der Kapillaren wurde mit Helium bestimmt. Die Gasbürette und das Probengefäß bis zur Abschmelzstelle E konnten mit Hilfe von Wasserthermostaten innerhalb von $\pm$ 0,05°C auf konstanter Temperatur gehalten werden. Die Schenkel des Quecksilbermanometers hatten einen Innendurchmesser von 12 mm, die Höhenunterschiede

der Quecksilbermenisken konnten bis 30 mm mit Hilfe eines Kathetometerfernrohres mit einer Ablesegenauigkeit von 0,005 mm und oberhalb 30 mm mit einer Ablesegenauigkeit von 0,05 mm gemessen werden.

Das als Sorbat dienende Wasser wurde in das Vorratsgefäß eindestilliert und dieses an die Apparatur angeschmolzen. Sodann wurde das System evakuiert und das Wasser mehrmals von einem U-Rohr ins andere sublimiert, wobei jeweils das erste Sublimat und der Rückstand abgepumpt wurden. Auf diese Weise war gewährleistet, daß sich im Adsorbat keine gelösten Gase mehr befanden.

Eine Versuchsreihe wird folgendermaßen ausgeführt: Optisch klare Kristallspaltstücke (ca. 2 cm x 0,5 cm x 0,5 cm) werden direkt aus dem Temperofen in die Mühle eingefüllt. Dann werden die Kristalle bei einigen 10^{-6} Torr in der Mühle mit Kegelrädern gemahlen und mit Hilfe zweier Siebsätze von dem Kristallpulver eine bestimmte Fraktion ausgesiebt, die direkt in das Probenvolumen fällt. Dort wird das Pulver bei etwa 10^{-6} Torr ca. 12 h bei 200 bis 400°C ausgeheizt. Anschließend wird bei E abgeschmolzen und der Ausheizofen durch einen Wasserthermostaten bzw. ein Dewargefäß mit siedendem Stickstoff ersetzt. Nunmehr kann die Bestimmung der Adsorptionsisotherme von Wasser durchgeführt werden. Zur Messung der BET-Oberfläche mit Stickstoff bzw. Krypton und der Volumina mit Hilfe von Helium wird erneut evakuiert und das Pulver nochmals ausgeheizt. Nach Beendigung der Messungen wird bei E aufgeschmolzen und die Substanz quantitativ herausgelöst, die Lösung eingedampft und die genaue Menge des Adsorbens durch Wägung bestimmt.

Die auf Normalbedingungen umgerechnete adsorbierte Menge

errechnet sich nach der Gleichung

$$V_{ads} = \frac{273 \cdot \Delta p \cdot v}{T \cdot 760 \cdot m} \left[cm^3/g\right] \quad S.T.P.$$

Dabei ist $\Delta p \cdot v$ die Änderung des Produkts Druck · Volumen auf Grund der Adsorption, T die absolute Temperatur und m die Menge Adsorbens in g.

Bei Wasser wurde zur Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Gasgesetz eine Korrektur mit den von DORSEY (28) angegebenen Werten vorgenommen. Eine Berücksichtigung der Glasoberfläche des Adsorptionssystems ist Untersuchungen von BOTTOMLEY, COOPES, NYBERG und SPURLING (29) zufolge selbst bei der Adsorption von Wasser nicht erforderlich.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß neben dem oben beschriebenen System noch ein weiteres Adsorptionssystem für die Untersuchungen benützt wurde. Hier wurde das Wasser, nicht, wie sonst bei Sorptionsmessungen üblich, gasförmig dosiert, sondern über kleine Einkristalle von Cäsiumalaun eingewogen und das Kristallwasser durch Ausheizen bei ca. 300°C freigesetzt. Durch Vergleich des mit dem Adsorbens erreichten Enddrucks mit einer Eichkurve, die beim gleichen Volumen ohne Adsorbens aufgenommen wurde, konnte die adsorbierte Menge direkt als Differenz bestimmt werden.

Die gefundenen Isothermen zeigen denselben Verlauf wie die mit der obigen Apparatur bestimmten. Allerdings war es nicht möglich, das Sorbat ausreichend lange unter Hochvakuumbedingungen auszuheizen, da sonst der Gewichtsverlust der Kriställchen durch zu frühe Wasserabgabe ins Gewicht fiel.

II.2. Untersuchte Proben

Große, einkristalline Spaltstücke von NaCl, KCl, KBr und RbBr wurden - wie oben beschrieben - bei etwa 10^{-6} Torr gemahlen und die gewünschte Korngröße ausgesiebt. Die Einkristalle waren aus der Schmelze gezogen, das Ausgangsmaterial war p.A. (hergestellt von der Fa. Korth, Kiel).

Die Verteilung der Korngrößen ist in Tabelle 1 angegeben. Bei verschiedenen Mahlungen weichen die einzelnen Fraktionen jeweils höchstens um 1,5 Gew.% von der mittleren Verteilung ab. Das bedeutet, daß die Korngrößenverteilung innerhalb einer Fraktion praktisch konstant ist.

Tabelle 1: Verteilung der NaCl-Pulver auf die verschiedenen Fraktionen; berechnete und mikroskopisch bestimmte geometrische Oberflächen und BET-Oberflächen für Stickstoff-Adsorption bei 77,6°K.

Fraktion [μ]	0-63	63-125	125-200	200-315	315-630
Gewichts %	19,5	20,4	22,0	20,5	17,0
Berechnete geom.Oberfl. [m^2/g]	0,092	0,029	0,017	0,010	0,006
Mikroskop. geom.Oberfl. [m^2/g]	0,16	0,05	0,03	0,018	0,01
N_2-BET-Oberfl. [m^2/g]	0,3	0,1	0,07	----	----

Die Analyse der Pulver von KCl, KBr und RbBr führte zu ähnlichen Ergebnissen.

Die Kristalle der untersuchten Alkalihalogenide haben eine vollkommene Spaltbarkeit nach (100). Eine andere Spaltbarkeit ist nach KUSNEZOW (30) nicht möglich. Daher entstehen beim Zermahlen Kristallkörner, die praktisch nur von (100)-Flächen begrenzt sind. Dies beweisen auch licht- und elektronenoptische Aufnahmen, die zugleich zeigen, daß die ebenen Bereiche in der Größenordnung von einigen μ liegen. Untersuchungen über die Topographie der "ebenen" (100)-Bereiche zeigen jedoch, daß auch diese von der einer atomar ebenen Oberfläche weit entfernt ist. So fanden BETHGE und KROHN (31) bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen von mit Silber dekorierten makroskopisch ebenen Spaltflächen von NaCl, daß diese Flächen in Wirklichkeit von einer Vielzahl linearer Elemente durchzogen werden. Dabei handelt es sich vor allem um Stufen, deren lateraler Abstand bei einigen $10^{-1}\,\mu$ liegt. Auch mit dem Vielstrahl-Interferenzmikroskop können Stufen von einigen 100 Å Höhe nachgewiesen werden

Abb. 2:
Mit Silber überdampfte Spaltfläche von NaCl im Vielstrahl-Interferenzmikroskop. Der Streifenabstand entspricht $\lambda/2$ = 2730 A.

Nun sind aber geometrische Unebenheiten wie Ecken, Kanten und Stufen hinsichtlich der Anlagerung von Molekülen gegenüber der ideal ebenen Oberfläche energetisch begünstigt. Deshalb beeinflußt die Zahl der Stufen pro Oberflächeneinheit das Adsorptionsvermögen der Oberfläche. Aus diesem Grunde gibt das Adsorptionsverhalten eines Kristallpulvers nur dann das Verhalten der Spaltfläche richtig wieder, wenn die Zahl der Spaltstufen pro Flächeneinheit in beiden Fällen größenordnungsmäßig übereinstimmt. Diese Voraussetzung dürfte am ehesten dann erfüllt sein, wenn die Abmessungen der Kristallkörner groß gegenüber den Abständen der Spaltstufen sind. Die kleinsten Kornfraktionen wurden deshalb nicht für die Untersuchungen herangezogen, obwohl dies mit einem Verlust an spezifischer Oberfläche und so mit geringerer Meßgenauigkeit verbunden ist.

Unter der Annahme, daß die Oberfläche der Kristallkörner nur aus Würfelflächen besteht, kann auf zweierlei Weise eine Aussage über die Größe der geometrischen Oberfläche gewonnen werden. Einmal erhält man eine minimale geometrische Oberfläche, indem man für jede Siebfraktion das arithmetische Mittel aus der Maschenweite der beiden Siebe bildet und mit diesem die Oberfläche eines idealen Würfels berechnet. Zum andern kann man die geometrische Oberfläche eines Pulverkorns aus den jeweils größten Abmessungen in den [100]-Richtungen bestimmen. Die geometrische Oberfläche eines von (100)-Flächen begrenzten Körpers mit den Dimensionen a, b und c in den [100]-Richtungen ist nämlich gleich der eines Quaders mit diesen Dimensionen. Dabei ist allerdings Voraussetzung, daß einspringende Winkel nicht vorkommen. Diese Voraussetzung ist weitgehend erfüllt. Die geometrischen Oberflächen wurden bei jeder Siebfraktion an einigen hundert Körnern mit dem Lichtmikroskop gemessen und statistisch ausgewertet. In Tabelle 1 ist diese mikroskopisch bestimmte Oberfläche zusammen mit der errechneten minimalen geometrischen Oberfläche für die einzelnen Fraktionen angegeben. Die mikroskopisch bestimmten Oberflächen sind

jeweils etwa um den Faktor zwei größer als die berechneten minimalen Oberflächen. Schließlich läßt sich aus der Adsorption von Stickstoff bzw. Krypton bei 77,6°K (Temperatur des siedenden Stickstoffs) mit Hilfe der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (32) die sogenannte BET-Oberfläche berechnen. Diese ist ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt, die Werte sind etwa viermal größer als die berechneten minimalen Oberflächen.

II.3. Ausheizen der Proben

Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, daß selbst bei im Hochvakuum gespaltenen Kristallen an der Oberfläche Wasser angelagert ist. Für genaue Adsorptionsuntersuchungen ist es deshalb erforderlich, dieses Wasser vor der eigentlichen Messung durch Ausheizen zu entfernen.

Die hierzu notwendigen Temperaturen, die von verschiedenen Autoren angegeben werden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Temperaturen, bei denen im Hochvakuum das letzte adsorbierte Wasser desorbiert.

	NaCl	KCl	KBr	RbBr
BAYH und PFLUG (21) (ellipsometrisch)	320°C	360°C	315°C	255°C
FRAZER (20) (ellipsometrisch)	330°C	-	-	-
GREEN und BAUER (17)				
ADAM und HARSDORFF (16)				
VANDERSLICE und WHETTEN (18)				

Massenspektrometrische Untersuchungen; bei $> 500°C$ wurde noch desorbierendes Wasser nachgewiesen.

Aufgrund der ellipsometrischen Messungen genügen Temperaturen zwischen 250 bis 400°C um das an der Oberfläche adsorbierte Wasser völlig zu entfernen. Massenspektrometrisch wird jedoch auch bei 500°C noch desorbierendes Wasser nachgewiesen. Dabei dürfte es sich jedoch um Wasser handeln, das aus dem Kristallinnern stammt. Eine Erhöhung der Temperatur über 400°C ist nicht empfehlenswert, weil hier die untersuchten Alkalihalogenide bereits zu sublimieren beginnen. Ein Dampfdruck von 10^{-6} Torr wird von NaCl, KCl, KBr und RbBr bei 442°C, 412°C, 387°C und 377°C resp. erreicht (33). Bei zu hohen Ausheiztemperaturen besteht die Gefahr, daß durch Sublimation einerseits zusätzlich neue, andersgeartete Oberflächen gebildet werden, andererseits aber die eigentliche Pulveroberfläche energetisch und geometrisch verändert wird.

III. ERGEBNISSE

III.1. Adsorptionsisothermen

Die Abbildungen 3 bis 8 zeigen die Adsorptionsisothermen von Wasser an NaCl, KCl, KBr und RbBr bei jeweils 20°C und 25°C, in Abb. 3 bei NaCl außerdem bei 15°C. Für jede Isotherme wurden 30 bis 35 Punkte gemessen. Aus Abb. 3 und 5 ist die gute Reproduzierbarkeit der Meßreihen zu ersehen.

Die gefundenen Adsorptionsisothermen lassen sich keinem der fünf Grundtypen, die von BRUNAUER, DEMING und DEMING (34) für physikalische Adsorption angegeben werden, zuordnen. Der generelle Verlauf entspricht zwar einer S-förmigen Isotherme (Typ II), jedoch weisen alle Isothermen einen mehr oder weniger stark ausgeprägten stufenförmigen Charakter auf. Es sind jeweils zwei Stufen erkennbar, besonders deutlich bei KCl in Abb. 5, weniger deutlich bei KBr und RbBr in den Abb. 7 und 8. Im Druckbereich $p/p_0 < 0{,}05$ konnten bei NaCl und KCl weitere Stufen nachgewiesen werden, diese sind in den Abbildungen nicht enthalten. In den Abb. 9 und 10 sind Punkte der Adsorptionsisothermen in der nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (32) üblichen Darstellung aufgetragen. Ersichtlich liegen sie im Bereich $0{,}05 \leq p/p_0 \leq 0{,}35$ auf einer Geraden. Aus diesen BET-Geraden konnten die BET-Oberflächen für Wasseradsorption berechnet werden, wobei für die Platzbeanspruchung eines Wassermoleküls ein Wert von 10,5 A^2 zugrunde gelegt wurde (35). Bei jedem Pulver wurde außerdem die BET-Oberfläche für Stickstoff (16,2 A^2) bestimmt. Beide Oberflächenwerte sind unter den Abbildungen der Isothermen angegeben. Die BET-Oberflächen für Stickstoff sind um den Faktor 1,5 bis 1,7 größer als die für Wasser.

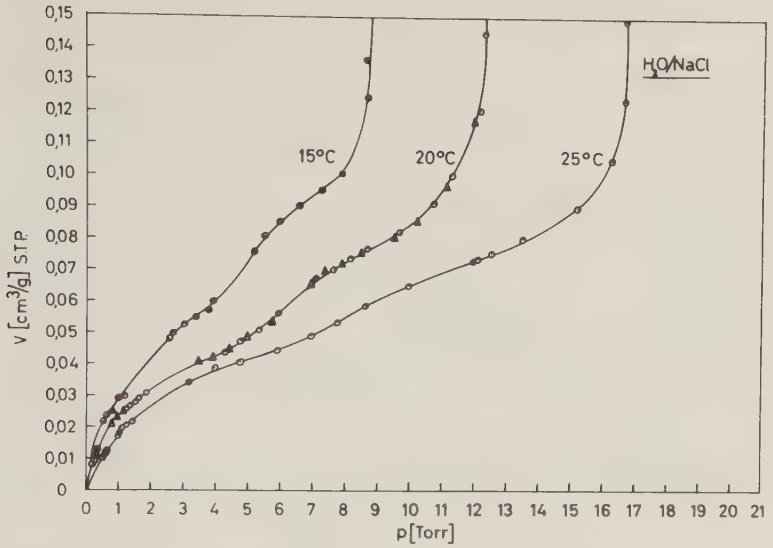

Abb. 3: Adsorptionsisothermen von Wasser an NaCl-Pulvern bei 15°C, 20°C und 25°C. Mittlere BET-Oberfläche für Wasser: 0,109 m^2/g, für Stickstoff: 0,17 m^2/g. △,○ Meßpunkte für zwei voneinander unabhängige Meßreihen.

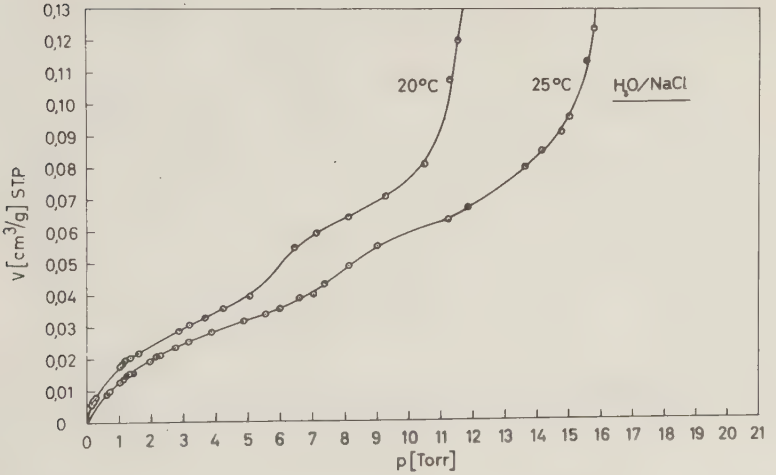

Abb. 4: Adsorptionsisothermen von Wasser an NaCl-Pulvern bei 20°C und 25°C. Mittlere BET-Oberfläche für Wasser: 0,088 m^2/g, für Stickstoff: 0,14 m^2/g.

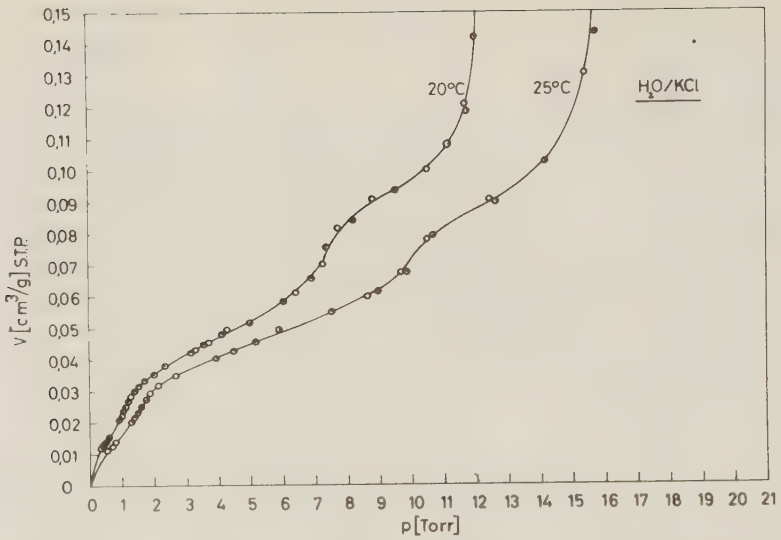

Abb. 5: Adsorptionsisothermen von Wasser an KCl-Pulvern bei 20°C und 25°C. Mittlere BET-Oberfläche für Wasser: 0,114 m^2/g, für Stickstoff: 0,15 m^2/g. ⊘, ○ Meßpunkte für zwei voneinander unabhängige Meßreihen.

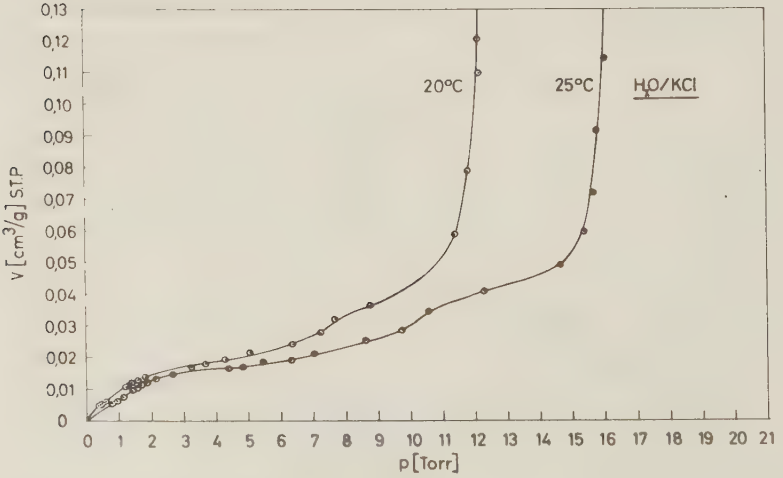

Abb. 6: Adsorptionsisothermen von Wasser an KCl-Pulvern bei 20°C und 25°C. Mittlere BET-Oberfläche für Wasser: 0,049 m^2/g, für Stickstoff: 0,07 m^2/g.

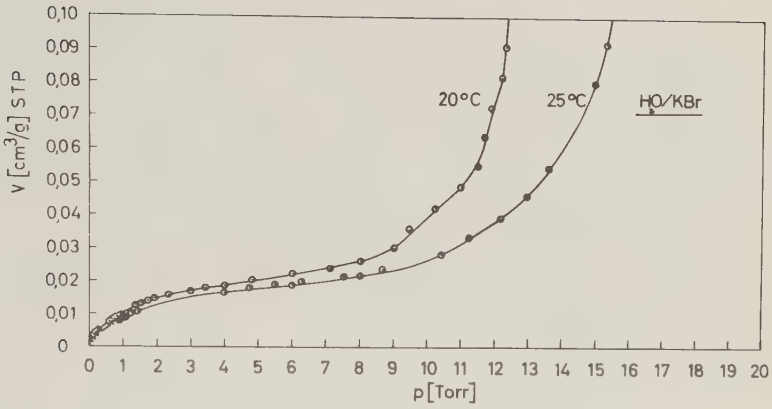

Abb. 7: Adsorptionsisothermen von Wasser an KBr-Pulvern bei 20°C und 25°C. Mittlere BET-Oberfläche für Wasser: 0,044 m^2/g, für Stickstoff: 0,06 m^2/g.

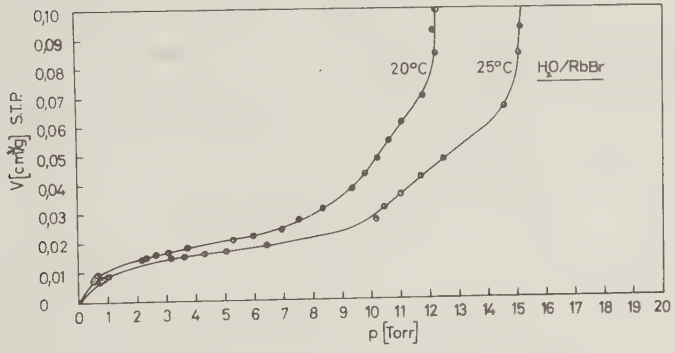

Abb. 8: Adsorptionsisothermen von Wasser an RbBr-Pulvern bei 20°C und 25°C. Mittlere BET-Oberfläche für Wasser: 0,041 m^2/g, für Stickstoff: 0,06 m^2/g.

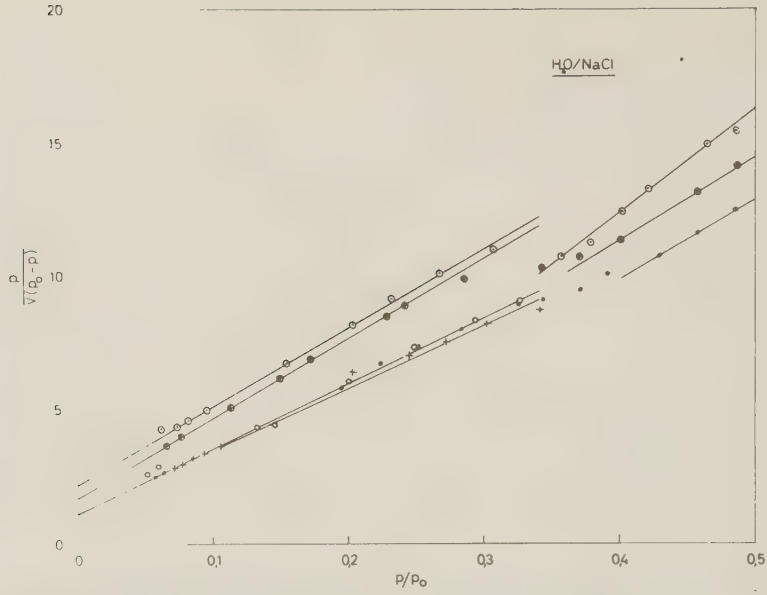

Abb. 9: BET-Diagramme der Adsorptionsisothermen von Wasser an NaCl (Abb.3: + , • 20°C; ⊙ 25°C und Abb.4: ● ● 20°C; ⊙ 25°C).

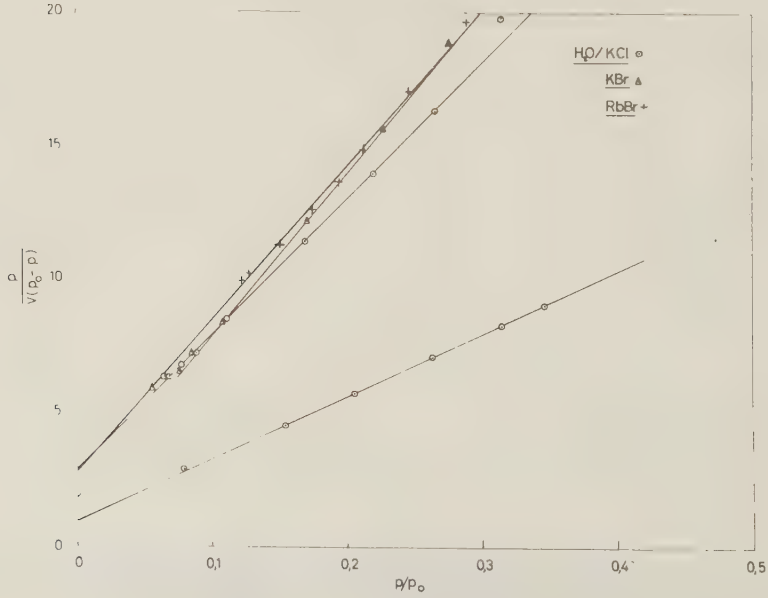

Abb. 10: BET-Diagramme der Adsorptionsisothermen von Wasser an KCl (Abb.5: ⊙ 20°C; Abb.6 (untere Gerade): ⊙ 25°C), KBr (▲ 20°C), RbBr (+ 20°C).

III.2. Adsorptionswärmen

FRAZER (20), HALL und TOMPKINS (24) und BAYH und PFLUG (21) finden, daß die Adsorption von Wasser an Alkalihalogeniden reversibel ist. Daher können aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Isothermen die differentiellen molaren Adsorptionswärmen q_{st} (isosteren Adsorptionswärmen) mit Hilfe der, der Clausius-Clapeyronschen Gleichung analogen Beziehung

$$- q_{st} = \bar{H}_a - H_g = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{RT}} \right)_\theta$$

errechnet werden. Dabei ist p der Gleichgewichtsdruck des Adsorbats, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante, H_g ist die Enthalpie der Gasphase (das Gas wird als ideal vorausgesetzt) und $\bar{H}_a$ ist die partielle molare Enthalpie der adsorbierten Phase beim Bedeckungsgrad θ.
Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$q_{st} = R \left[T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1) \right] \ln (p_2/p_1)$$

Die Adsorptionswärmen, die sich aus jeweils einem Isothermenpaar der Temperaturen T_1 und T_2 ergeben, sind einer mittleren Isotherme der Temperatur

$$1/T = \frac{1}{2} \left[(1/T_1) + (1/T_2) \right]$$

zuzuordnen.

Die Fehler bei der Bestimmung der Adsorptionswärmen sind bei kleinen Bedeckungsgraden größer, da der relative Fehler bei der Messung der kleinen Drucke größer ist als bei

höheren Drucken. Desgleichen sind die Fehler bei den Drucken größer, bei denen die Isothermen relativ flach verlaufen, da hier die Zuordnung eines Druckes zu einer bestimmten Bedeckung nicht so genau vorgenommen werden kann. Die Fehlerbreiten sind in den Abbildungen angegeben. In den Abb. 11 - 13 sind die Adsorptionswärmen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad $\theta = V/V_m$ der Oberfläche aufgetragen. V_m ist die Monoschichtkapazität, die sich aus der BET-Analyse der Isothermen ergibt. Die Adsorptionswärmen sind einer Isotherme bei 22,2°C zuzuordnen. Bei NaCl (Abb. 11) und KCl (Abb. 12) fällt die Adsorptionswärme von Werten zwischen 19 und 20 kcal/Mol bei $V/V_m \approx$ 0,3 auf 8 bis 12 kcal/Mol bei V/V_m zwischen 1 und 1,5 ab, durchläuft bei $V/V_m \approx$ 2 ein flaches Maximum und nähert sich dann dem Wert für die Kondensationswärme der gesättigten Lösungen. Diese Kondensationswärmen wurden mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung aus den Sättigungsdampfdrucken errechnet und sind in den Abb. 11 und 12 als gestrichelte Linien angedeutet. Prinzipiell zeigen die in Abb. 13 wiedergegebenen Kurven für KBr und RbBr denselben Verlauf. Allerdings liegen hier die Anfangswerte merklich niedriger (ca. 15 kcal/Mol) und die Kurven fallen langsamer ab als bei KCl bzw. NaCl. Erst bei $V/V_m \approx$ 2 wird ein Minimum erreicht, sodann nähern sich die Werte sehr langsam der Kondensationswärme für die gesättigten Lösungen.

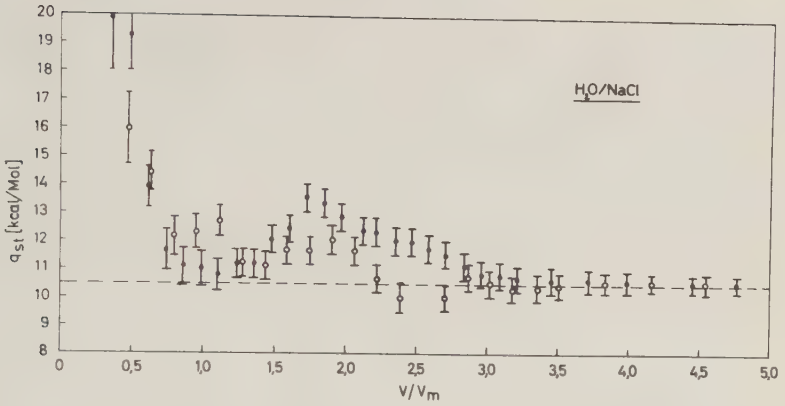

Abb. 11: Isostere Adsorptionswärme in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad beim System Wasser / NaCl, 20°C / 25°C. (• ad Abb. 3; o ad Abb. 4).

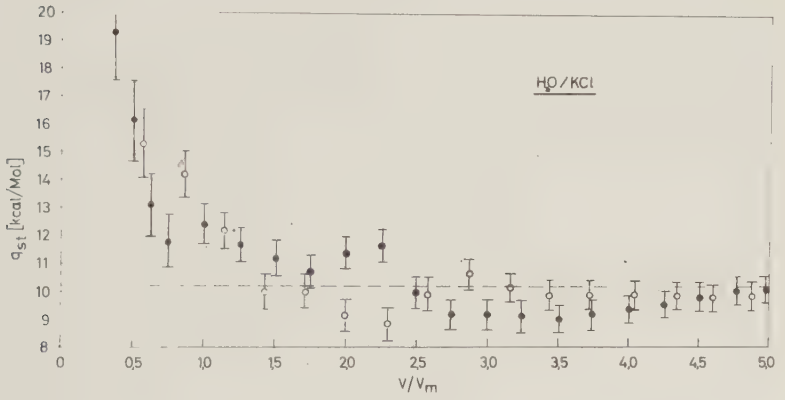

Abb. 12: Isostere Adsorptionswärmen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad beim System Wasser / KCl, 20°C/25°C. (• ad Abb. 5; o ad Abb. 6).

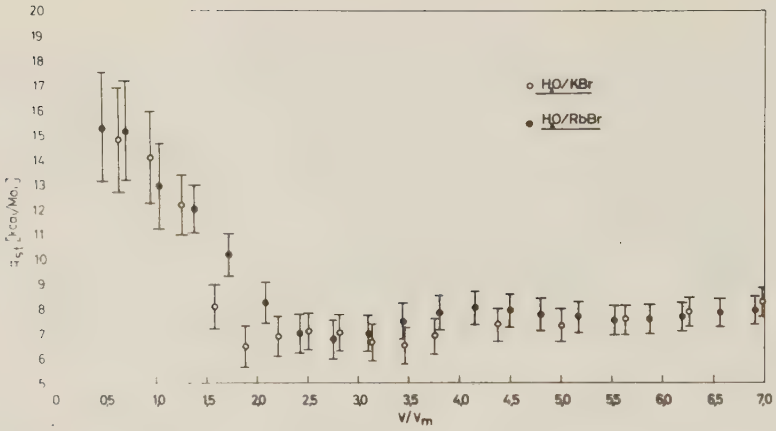

Abb. 13: Isostere Adsorptionswärmen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad beim System Wasser/KBr ○ und Wasser/RbBr • , 20°C/25°C.

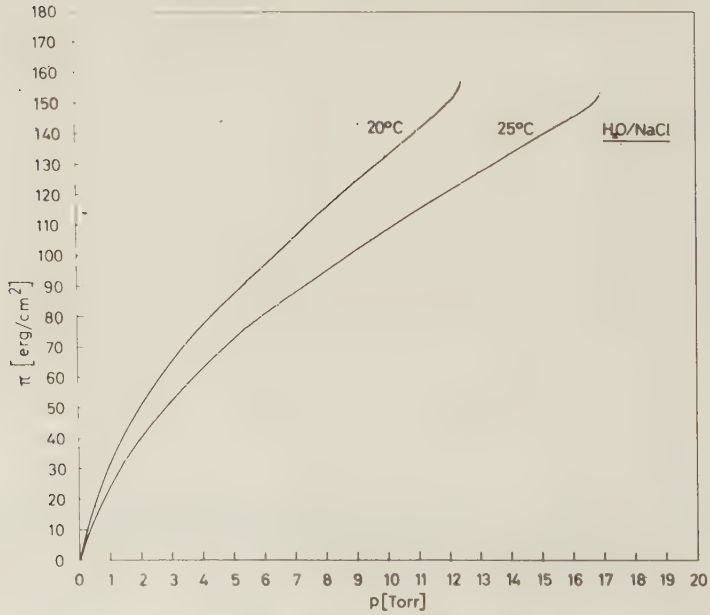

Abb. 14: Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie bei der Adsorption von Wasser an NaCl bei 20°C und 25°C.

III.3. Änderung der Oberflächenenergie

Die freie Oberflächenenergie eines Festkörpers γ_s wird durch die Adsorption von Molekülen aus der Gasphase auf einen Wert γ_{sv} erniedrigt. Nach BANGHAM (36,37) kann die der Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie entsprechende Differenz $\pi = \gamma_s - \gamma_{sv}$ mit Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung aus Isothermen errechnet werden. Die Integration der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung ergibt

$$\gamma_s - \gamma_{sv} = \frac{RT}{V\Sigma} \int_{p=0}^{p} \frac{v}{p}\, dp$$

Dabei ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, V das Molvolumen eines Gases, Σ die spezifische Oberfläche des Festkörpers, p der Gleichgewichtsdruck des adsorbierten Gases und v das Gasvolumen, das pro g des Festkörpers adsorbiert wird.

Das Integral wurde für mehrere Adsorptionsisothermen graphisch bestimmt und die so gefundene Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie in den Abb. 14 - 16 aufgetragen. Ersichtlich nimmt mit steigendem Druck die spezifische freie Oberflächenenergie stetig ab, bei allen Systemen beträgt die Gesamtänderung 150 - 160 erg/cm^2 bis zum Einsetzen der Kondensation. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist nach Abb. 14 gering. Sie beträgt einige erg/cm^2 bei 5°C Temperaturänderung. Die aus verschiedenen Isothermen errechneten Änderungen der spezifischen freien Oberflächenenergie stimmen nach Abb. 15 praktisch überein. Diese Werte für die Änderung der Oberflächenenergie liegen in der Größenordnung der von van ZEGGEREN und BENSON (38) für den absoluten Nullpunkt berechneten Werte für die freie Oberflächenenergie für diese Alkalihalogenide. Da aber besonders an energetisch bevorzugten Stellen adsorbiert wird und außerdem in die Berechnungen die BET-Oberfläche eingeht, dürfen diese Werte nicht überbewertet werden.

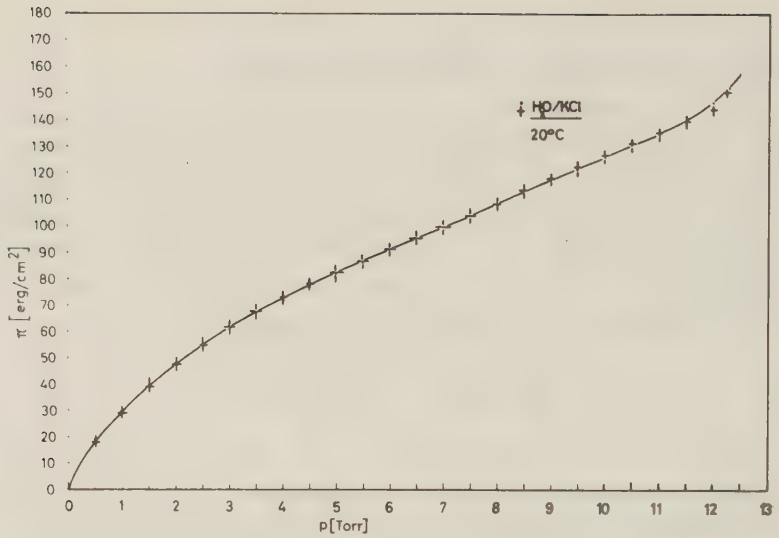

Abb. 15: Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie bei der Adsorption von Wasser an KCl bei 20°C.

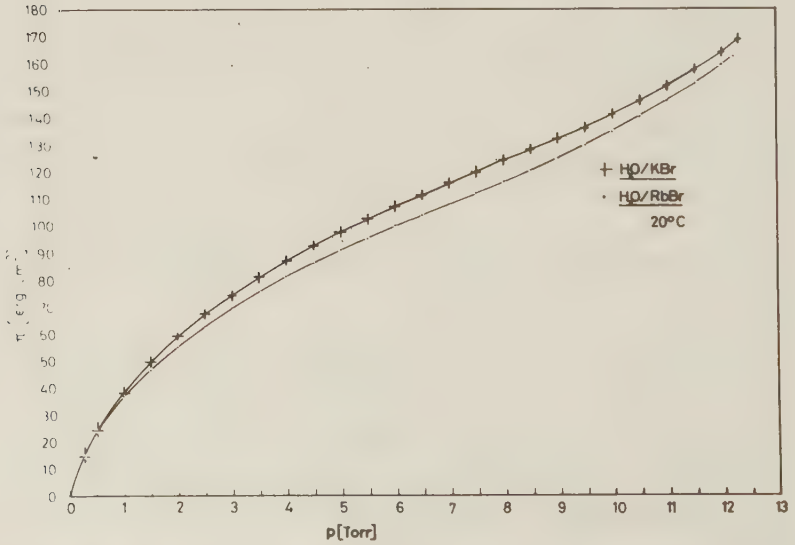

Abb. 16: Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie bei der Adsorption von Wasser an KBr und RbBr bei 20°C

IV. DISKUSSION

Der S-förmige Verlauf der Isothermen entspricht der häufig beobachteten Mehrschichtadsorption an energetisch heterogenen Oberflächen. Die hier gemessenen Isothermen weichen teilweise insofern vom üblichen Verlauf ab, als deutlich zwei Stufen zu erkennen sind, eine erste bei einem Relativdruck von etwa 0,1 und eine weitere bei einem relativen Druck von etwa 0,4 bis 0,5. Die zweite Stufe ist etwa doppelt so hoch wie die erste. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Stufen stärker ausgebildet, bei Pulvern mit kleiner Korngröße und bei Pulvern, die etwa 150° höher ausgeheizt wurden, als in Tabelle 2 angegeben, verschwinden die Stufen fast völlig.

Bei der Bestimmung der Monoschichtkapazität nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (32) ergibt sich, daß die beiden beobachteten Stufen einer Isotherme jeweils einem linearen Bereich im BET-Diagramm entsprechen (Abb. 9). Die aus dem unteren Bereich bestimmte BET-Oberfläche stimmt größenordnungsmäßig mit den Werten überein, die sich aus den geometrischen Betrachtungen für die Oberflächen ergeben (siehe Legenden der Abb. 3 bis 8). Dagegen ist die BET-Oberfläche für Stickstoff etwa um den Faktor zwei größer als die geometrische Oberfläche.

Isothermen mit ähnlich stufenförmigem Charakter fanden z.B. HANSEN (39) bei der Adsorption von Argon an hochgetemperten Zirkonium-Pulvern bei 63°K; POLLEY, SCHAEFER und SMITH (40) beim System Argon/Graphit; THOMY und DUVAL (41) bei der Adsorption von Krypton und Methan bei 77,4°K an Graphitoberflächen, die durch Aufblätterung erhalten wurden und YUNG-FANG YU YAO (42) bei der Adsorption von Krypton an NaF und LiF. Diese Autoren er-

klärten die Stufen damit, daß die untersuchten Oberflächen energetisch homogen waren, sodaß der Aufbau verschiedener Adsorptionsschichten beobachtet werden konnte. Die Übereinstimmung im Isothermenverlauf legt die Vermutung nahe, daß auch bei den hier beobachteten Isothermen die Stufen einzelnen Adsorptionsschichten auf einer energetisch homogenen Oberfläche zuzuordnen sind. Für diese Vorstellung spricht auch der Verlauf der isosteren Adsorptionswärme in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad (Abb. 11 - 13). Der stetigen Abnahme der Adsorptionswärme von 15 bis 20 kcal/Mol bis auf 8 bis 12 kcal/Mol bei Bedeckungsgraden V/V_m zwischen 0,5 und 1,5 dürfte der zunehmenden Absättigung der Festkörperoberfläche mit adsorbierten Molekülen entsprechen. Ein darauf folgendes Maximum bei einem Bedeckungsgrad von etwa 2, das aber nur bei NaCl und bei einer der beiden Kurven von KCl deutlich ausgeprägt ist, kann dadurch erklärt werden, daß hier die Wechselwirkung der Moleküle untereinander am größten ist. Dies dürfte aber gerade dann der Fall sein, wenn die Oberfläche besonders dicht mit Molekülen belegt ist, d.h. wenn eine Monoschicht ausgebildet ist.

Diese Ausführungen zeigen, daß es mit der oben beschriebenen Präparationsmethode gelungen ist, energetisch weitgehend homogene Oberflächen herzustellen. Die Form des Probenvolumens ermöglichte eine erhöhte Einwaage, sodaß die Genauigkeit der Bestimmung der Isothermenpunkte auch bei diesen kleinen spezifischen Oberflächen ausreichte, um die Stufen in der Isotherme nachzuweisen. Die Präparation und damit die Art der Oberfläche bestimmt offensichtlich den Adsorptionsvorgang ganz entscheidend. So kommen z.B. verschiedene Autoren bei der Untersuchung

des Systems AgJ/Wasser zu sehr verschiedenen Ergebnissen. Die angegebenen Werte schwanken zwischen 150 adsorbierten Schichten und einigen wenigen Monoschichten vor Erreichung des Sättigungsdampfdruckes (43). Entsprechend sind die angegebenen Adsorptionswärmen um mehr als den Faktor zwei verschieden. Die Tatsache, daß an ein und demselben System so grundverschiedene Ergebnisse gefunden werden, dürfte vor allem auf die Beschaffenheit der untersuchten Oberflächen zurückzuführen sein, das heißt auf unterschiedliche Teilchengröße, Ausheizeffekte, Verunreinigungen und verschiedene Kristalltracht. So fand z.B. WHALEN (44) beim System Quarz/Benzol immobile Oberflächenphasen auf den größeren Partikeln ($\sim 5\mu$) und mobile auf den kleineren ($\approx 1\mu$). TAKAISHI und SAITO (45) untersuchten den Einfluß der Vorbehandlung auf die zweidimensionale Kondensation von Krypton bei 77,6°K auf Alkalichloriden. Sie fanden stufenförmige Isothermen wenn die Kristallite über die Tammann-Temperatur ausgeheizt wurden. Untersuchungen von KERN (46) sowie von v. ENGELHARDT und DYBWAD (47) zeigen, daß die Tracht der Kristallite einmal stark von der Übersättigung und zum andern von geringsten Konzentrationen von Fremdstoffen abhängen kann. Diese Einflüsse sind sowohl bei der Präparation von Proben durch Ausfällen aus einer Lösung, als auch durch Sublimation zu berücksichtigen. In diesem Lichte sind auch die Ergebnisse von HALL und TOMPKINS (24) bzw. PAPÉE und LAIDLER (25) zu betrachten. In beiden Fällen werden zwar die Proben auf ähnliche Weise mit der Verdampfungstechnik von YOUNG und MORRISON (48) hergestellt, jedoch ließen HALL und TOMPKINS Wasserdampf auf die frischen Oberflächen einwirken und heizten dann wieder bei 110°C aus, während PAPÉE und LAIDLER entweder die frisch sublimierten Proben untersuchten oder aber diese Proben

zuvor nur thermisch sinterten. So ist es verständlich, daß PAPÉE und LAIDLER kalorimetrisch zu einem Wert von 36 kcal/Mol bei $NaCl/H_2O$ und 25^oC kommen, wogegen HALL und TOMPKINS für die isostere Adsorptionswärme des Systems KCl/H_2O nur 5 bis 12 kcal/Mol ermitteln.

Die hier entwickelten Vorstellungen über die Adsorption von Wasser an Alkalihalogenidspaltflächen, denen zufolge erst ab dem Einsetzen der Kondensation mehr als zwei oder drei Monoschichten Wasser adsorbiert sind, sind mit einem Teil der früheren Untersuchungen mit anderen Methoden in Einklang zu bringen.
So fanden ASSELMEYER und ZOTT (22) auf verschiedenen Flächen von NaCl durch Messungen von Kapazitätsänderungen bei Drucken zwischen 12 und 20 Torr Schichtdicken zwischen 100 und 10 000 Å. Da bei diesen Drucken bereits Kondensation stattfindet, überraschen diese Ergebnisse nicht. Die Leitfähigkeitsmessungen von ASSELMEYER und ZOTT weisen zudem darauf hin, daß die Oberflächenschicht weitgehend einer gesättigten Lösung gleichzusetzen ist.
GHEORGHITA-OANCEA und CRISTEA (12) untersuchten die Oberflächenleitfähigkeit von NaCl-Spaltflächen in Abhängigkeit vom Gesamtdruck feuchter und trockener Luft. Sie konnten in feuchter Luft bei einem Druck von 200 bis 500 Torr eine Änderung der Oberflächenleitfähigkeit nachweisen. Diese plötzliche Änderung entspricht ebenfalls einsetzender Kondensation.
HUCHER, OBERLIN und HOCART (9) bestimmten bei Zimmertemperatur die Abhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit und die Änderung der Topographie von Spaltflächen einer Reihe von Alkalihalogeniden. Bei allen löslichen Halogeniden fanden sie beim Auftragen von log 1/R gegen p/p_o generell denselben Kurvenverlauf. Die Kurven zerfallen in drei Be-

reiche. Dabei entspricht der erste, steile Anstieg der Kurven gut dem Aufbau der ersten Stufe der Isothermen, ein flacheres Ansteigen im zweiten Bereich fällt mit dem Aufbau der zweiten Schicht zusammen und ein dritter, steiler Anstieg der Leitfähigkeitskurven läßt sich dem Beginn der Kondensation zuordnen. Diesen drei Bereichen entsprechen Änderungen der Topographie der Spaltflächen, die mit Hilfe des Golddekorationsverfahrens elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden können. Im ersten Bereich finden nur bei NaCl sehr schwache Änderungen der Oberfläche statt, während im zweiten Bereich allgemein leichte Veränderungen nachweisbar sind. Der dritte Bereich ist durch Lösungsvorgänge gekennzeichnet.

Eine Reihe anderer Arbeiten, die sich mit der Desorption bzw. Adsorption von Wasser an Alkalihalogeniden befassen, stehen dagegen in scheinbarem oder tatsächlichem Widerspruch zu den vorliegenden Untersuchungen.
Massenspektrometrische Messungen von ADAM und HARSDORFF (16) ergaben, daß beim Aufheizen von an Luft gespaltenen Kristallen im Ultrahochvakuum bei vier charakteristischen Temperaturen zwischen 250°C und 500°C jeweils ein Desorptionsmaximum nachweisbar ist. Diese Maxima wurden als lagenweise Desorption von Wasseradsorptionsschichten gedeutet.
Untersuchungen von GREEN und BAUER (6) mit derselben Methode und an denselben Systemen konnten diesen Befund nicht bestätigen. Bei Kristallen, die bis zu mehreren Wochen einer relativen Feuchtigkeit von 60 % ausgesetzt worden waren, konnte lediglich ein mit der Temperatur langsam ansteigender Zuwachs an Wasser zum Untergrund festgestellt werden.
BAYH und PFLUG (21) fanden mit Hilfe von ellipsometrischen Messungen, daß bei Zimmertemperatur und einem

Vakuum von 10^{-6} Torr auf den löslichen Halogeniden nur noch eine einzige Schicht adsorbiert ist. Diese letzte Schicht desorbiert je nach Kristallart zwischen 250°C und 400°C. Weiter fanden sie, daß die ellipsometrisch gemessene Schichtdicke mit zunehmendem Wasserdampfdruck stufenförmig zunimmt, wobei die Stufenhöhe etwa 4 Å beträgt. So wurden bei 10^{-4} Torr bei den löslichen Alkalihalogeniden bereits 5 Stufen gefunden, und bei atmosphärischen Bedingungen bei relativen Luftfeuchtigkeiten bis etwa 60 % konnten Schichtdicken um 40 Å nachgewiesen werden, das entspricht etwa 10 Stufen.

Nach den hier vorliegenden Meßergebnissen können diese ellipsometrisch gemessenen Stufen nicht als Monoschichten gedeutet werden, in denen Wassermoleküle dicht an dicht in mehreren Lagen die Oberfläche bedecken. Dafür reicht nämlich die Menge des adsorbierten Wassers nicht aus. Zur Deutung dieser Ergebnisse muß daher angenommen werden, daß entweder die Wassermoleküle nur in Schichten geringer Konzentration an die Oberfläche angelagert sind, oder aber daß das Wasser in die Oberfläche eingelagert wird. Im letzteren Falle müßten die Reaktionsschichten, die einer neuen, zweidimensionalen Oberflächenphase entsprechen würden, mit zunehmendem Wasserdampfdruck Schicht um Schicht in den Kristall vordringen und eine Umgruppierung der Ionen hervorrufen.

Für diese Vorstellungen sprechen verschiedene Untersuchungen. Einmal konnte BAYH (49) bei Randwinkelmessungen flüssiger Metalle gegen Spaltflächen von Alkalihalogeniden im Hochvakuum und Ultrahochvakuum zeigen, daß schon bei Drucken unter 10^{-5} Torr das Benetzungsverhalten der Spaltflächen sich kaum vom Verhalten in freier Atmosphäre unterscheidet. Auf verschiedenen Alkalihalogeniden wurden praktisch dieselben Randwinkel gemessen. Dieses Verhalten

ist dann am ehesten verständlich, wenn man annimmt, daß die Eigenschaften der kristallinen Unterlage auch bei diesen niedrigen Drucken von einer Oberflächenphase, die bei verschiedenen Alkalihalogeniden ähnliches Verhalten zeigt, abgeschirmt werden.
Weiter konnten SHPUNT und NABUTOVSKAYA (15) eine Abhängigkeit der Mikrohärte von NaCl-Spaltflächen vom Wasserdampfdruck nachweisen. Die Mikrohärte erhöhte sich bei der Zunahme des Relativdruckes von 0,1 auf 0,75 auf den doppelten Wert. Zur Deutung dieses Ergebnisses nahmen SHPUNT und NABUTOVSKAYA an, daß Wasser in die Oberflächenschicht des Kristalls eindiffundiert.
Schließlich zeigten die massenspektrometrischen Untersuchungen von GREEN und BAUER (6) ganz deutlich, daß Wasser in die Kristalloberflächen eindiffundieren kann.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Bisherige Arbeiten über die Adsorption von Wasser an Spaltflächen der Alkalihalogenide beschränkten sich in erster Linie auf die Untersuchung des Einflusses von adsorbiertem Wasser auf die physikalischen Eigenschaften der Oberflächen. Untersucht wurden z.B. die Oberflächenleitfähigkeit, das dielektrische Verhalten, die Eindruckhärte, das Benetzungsverhalten und die Eigenschaften dünner Aufdampfschichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase. Weiter wurde die Änderung des Polarisationszustandes des an der Oberfläche reflektierten linear polarisierten Lichtes durch die Sorption von Wasser bestimmt. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten lediglich, daß auch im Hochvakuum von den Kristallen bis zum Beginn der Sublimation Wasser zurückgehalten wird. Adsorptionsisothermen von Wasser an Alkalihalogeniden wurden bisher nur an im Vakuum sublimierten Proben mit sehr großer spezifischer Oberfläche bestimmt. Solche Oberflächen geben aber das Verhalten makroskopischer Spaltflächen nur sehr bedingt wieder.

Es wurde daher versucht, die Konzentration von Wassermolekülen an (100)-Spaltflächen von Alkalihalogeniden in Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck und von der Temperatur zu bestimmen. Da bei Alkalihalogeniden nur eine einzige und dazu vorzügliche Spaltbarkeit nach (100) vorhanden ist, konnten über grobkörnige, im Hochvakuum hergestellte Pulver makroskopische Spaltflächen gut angenähert werden. So war es möglich, Adsorptionsisothermen von Wasser volumetrisch zu messen und daraus die isosteren Adsorptionswärmen zu bestimmen. Die Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie mit zunehmender Bedeckung

der Oberfläche mit Wasser konnte mit Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung errechnet werden. Sowohl der stufenförmige Verlauf der gefundenen Isothermen, als auch die Änderung der Adsorptionswärme mit dem Bedeckungsgrad und ebenso die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der geometrischen Oberfläche mit der mit Hilfe der BET-Theorie aus den Isothermen für Wasser bestimmten BET-Oberflächen weisen darauf hin, daß die beiden in den Isothermen gefundenen Stufen jeweils mit dem Aufbau einer Monoschicht von Wasser korrespondieren. Bis zum Beginn der Kondensation sind demnach erst etwa zwei Schichten Wasser adsorbiert. Dies steht im Widerspruch mit der Zahl der ellipsometrisch gefundenen Schichten. Die ellipsometrischen Schichten müssen deshalb so verstanden werden, daß schon bei sehr niedrigen Partialdrucken Wassermoleküle in die Oberfläche der Kristalle eindiffundieren. Dabei wird eine neue Oberflächenphase gebildet, die mit zunehmendem Wasserdampfdruck Schicht für Schicht in den Kristall eindringt.

LITERATURVERZEICHNIS

1) J. HANN, R. SÜRING: Lehrbuch der Meteorologie, Leipzig (1939).

2) S. INO, D. WATANABE, S. OGAWA: J. phys. Soc., Japan 17, 1074 (1962).

3) S. INO, D. WATANABE, S. OGAWA: J. Phys. Soc., Japan 19, 881 (1964).

4) J.W. MATTHEWS, E. GRÜNBAUM: J. Appl. Phys. Lett. 5, 106 (1964)

5) M. HARSDORFF: Fortschr. Mineral. 42, 250 (1966).

6) A.K.GREEN, E. BAUER: J. Appl. Phys. 37, 917 (1966).

7) E. BAUER, A.K. GREEN, K.M. KUNZ, H. POPPA: Proc. Intern. Symp., Clausthal-Göttingen (1965).

8) E. GILLET, J.F.ROUX, M. GILLET: Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 90, 54 (1967).

9) M. HUCHER, A. OBERLIN, R. HOCART: Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 90, 320 (1967).

10) H. BETHGE: Acta Cryst. 13, 1081 (1960).

11) J. MELMED: J. Appl. Phys. U.S.A., 37, 275 (1966).

12) C. GHEORGHITA-OANCEA, P. CRISTEA: Bul. Inst. Politeh. Bucuresti 24, 43 (1962).

13) A. OBERLIN, M. HUCHLER: Colloq. Int. Centre Nat. Rech. Sci. No. 152, 407, 415 (1965).

14) W. von ENGELHARDT, H.P. HINRICHSEN: Z. Elektrochem., Ber. d. Bunsengesellschaft für phys. Chem. 65, 793 (1961).

15) A.A. SHPUNT, O.A. NABUTOVSKAYA: Fiz. Tverd. Tela 8, 2970 (1966).

16) R.W. ADAM, M. HARSDORFF: Z. f. Naturforschung 20a, 489 (1965)

17) A.K. GREEN, E. BAUER: J. Appl. Phys. 39, 2769 (1968).

18) T.A. VANDERSLICE, N.R. WHETTEN: J. Chem. Phys. 37, 535 (1962)

19) K. KINOSITA, H. KOIJIMA, H. YOKOTA: Japan J. Appl. Phys. 33, 2089 (1962).

20) J.H. FRAZER: Phys. Rev. 34, 644 (1929).

21) W. BAYH, H. PFLUG: Z. angew. Phys. 25, 358 (1968).

22) F. ASSELMEYER, H. ZOTT: Z. angew. Phys. 19, 168 (1965).

23) P.C. TOMPKINS: NASA doc. N 62-14544 (1961).

24) P.G. HALL, F.G.TOMPKINS: J. Phys. Chem. 66, 2260 (1962).

25) H.M. PAPEE, K.J. LAIDLER: Can. J. Chem. 36, 1338 (1958).

26) R.HAUL, G. DÜMBGEN: Chemie-Ing.-Techn. 32. Jahrg., 5 (1960)

27) R.I. RAZOUK, A.S. SALEM: J. Phys. Chem. 52, 1208 (1948).

28) N. E. DORSEY: Am. Chem. Soc. Monograph 576, New York (1940)

29) G.A. BOTTOMLEY, J.H. COOPES, G.L. NYBERG, T.H. SPURLING: Australian J. Chem. 18, 1105 (1965).

30) W.D. KUSNEZOW: Einfluss der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper. Akademie Verlag, Berlin (1961).

31) H. BETHGE, M. KROHN: Proc. Intern. Symp., Clausthal-Göttingen (1965).

32) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER: J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

33) LANDOLT-BÖRNSTEIN: II, 2a, S. 54. Springer Verlag Berlin (1960).

34) S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W. DEMING, E. TELLER: J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940).

35) C. ORR, J.M. DALLAVALLE: Fine particle measurement. New York, The Macmillan Company (1959).

36) D.H. BANGHAM: Trans. Faraday Soc., 33, 805 (1937).

37) D.H. BANGHAM, R.I. RAZOUK: Trans. Faraday Soc., 33, 1463 (1937).

38) F. van ZEGGEREN, F. BENSON, G.C. BENSON: J. chem. Phys. 26, 1077 (1957).

39) N. HANSEN: Vakuumtechnik 11, 70 (1962).

40) M.H. POLLEY, W.D. SCHAEFER, W.R. SMITH: J. Phys. Chem. 57, 469 (1953).

41) A. THOMY, X. DUVAL: Adsorption et Croissance Cristalline, Paris (1965).

42) YUNG-FANG YU YAO: J. Phys. Chem. 69, 3930 (1965).

43) N. TCHEUREKDJIAN, A.C. ZETTLEMOYER, J.J. CHESSICK: J. Phys. Chem. 68, 773 (1964).

44) J.W. WHALEN: J. Phys. Chem. 67, 2114 (1963).

45) T. TAKAISHI, M. SAITO: J. Phys. Chem. 71, 453 (1967).

46) R. KERN: Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 76, 735 (1953).

47) W. von ENGELHARDT, J.P. DYBWAD: Z. Krist. 124, 161 (1967).

48) D.M. YOUNG, J.A. MORRISON: J. Sci. Instr. 31, 90 (1954).

49) W. BAYH: Bisher unveröffentlichte Arbeit.

LEBENSLAUF

Am 25. Juni 1938 wurde ich als zweites Kind des David Walter und seiner Ehefrau Emma, geb. Weinmann, in Ellwangen an der Jagst geboren. Nach der Grundschule besuchte ich von 1949 bis 1950 die Oberschule in Calw und von 1950 bis 1957 das Kepler-Gymnasium in Tübingen, wo ich im Frühjahr 1957 die Reifeprüfung ablegte. Nach einem sechsmonatigen Industriepraktikum war ich im Wintersemester 1957/1958 an der Freien Universität in Berlin eingeschrieben und arbeitete dann von Frühjahr 1958 bis Sommer 1959 im Bergbau und in der Industrie. Im Sommersemester 1959 begann ich mit dem Studium der Geologie in Tübingen und bestand im Februar 1962 die Diplomvorprüfung. Im November 1965 legte ich die Diplomprüfung in Mineralogie ab. Das Thema meiner Diplomarbeit war: "Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörpern mit Hilfe neuer Verfahren zur Messung von Randwinkeln". Unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. W. von Engelhardt begann ich im Dezember 1965 meine Dissertationsarbeit mit dem Thema "Adsorption von Wasser an Pulvern von Alkalihalogenidkristallen vom NaCl-Typ" am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Tübingen.
Ich bin seit Sommer 1965 mit Fräulein Ingeborg Risler verheiratet.

Meine Akademischen Lehrer waren die Herren Professoren H. Dachs, W. von Engelhardt, S. Haussühl, G. Kortüm, H. Krüger, G. Möllenstedt, E. Müller, W. Rüdorff, O. Schindewolf und R. Schönenberg.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063